

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT#3
05/07/97
JG

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 6 年 1 月 3 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 8 年特許願第 0 3 7 4 5 7 号

出 願 人

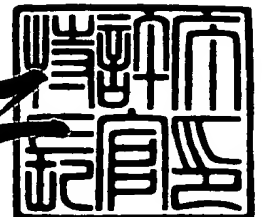
Applicant (s):

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

1 9 9 6 年 6 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平 0 8 - 3 0 3 8 1 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001162

【提出日】 平成 8年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 清川 佑二 殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明の名称】 シリコーンゴム組成物

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 シロマン オサム

【氏名】 宅萬 修

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 マツタ タカオ

【氏名】 松下 隆雄

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【郵便番号】 103

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 飯塚 公二

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)平均組成式； $R_aSiO_{(4-a)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、aは1.95～2.05の数である。）で示され、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム 100重量部、
(B)水酸化アルミニウム粉末 10～300重量部、
(C)アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマー 0.1～30重量部、
および
(D)有機過酸化物 0.1～10重量部
からなるシリコンゴム組成物。

【請求項2】 (A)平均組成式； $R_aSiO_{(4-a)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、aは1.95～2.05の数である。）で示され、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム 100重量部、
(E)アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末 10～300重量部、
(D)有機過酸化物 0.1～10重量部
からなるシリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンゴム組成物に関する。詳しくは、高い機械的強度と良好な電気特性（耐トラッキング性、耐アーク性、耐エロージョン性等）を有するシリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、シリコーンゴム組成物に水酸アルミニウム粉末を配合してなる組成物は知られており、この種の水酸化アルミニウム粉末を多量に含有するシリコーンゴム組成物は、硬化して電気特性に優れたシリコーンゴム成形品になるということも知られている（特開平5-12805号公報，特開平7-57574号公報参照）。しかし、この種のシリコーンゴム組成物は、引張強さ、引裂強さ等の機械的強度に劣り、用途によっては使用できないものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の欠点を解消すべく鋭意研究した結果本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、補強性充填剤を含有しなくても優れた機械的強度と電気特性を有するシリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題の解決手段】

本発明は、(A)平均組成式； $R_aSiO_{(4-a)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、aは1.95～2.05の数である。）で示され、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム

100重量部、

(B)水酸化アルミニウム粉末

10～300重量部、

(C)アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマー

0.1～30重量部、

および

(D)有機過酸化物

0.1～10重量部

からなるシリコーンゴム組成物、および

(A)平均組成式； $R_aSiO_{(4-a)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、aは1.95～2.05の数である。）で示され、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム

100重量部、

(E)アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロ

キサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末

10～300重量部、

(D)有機過酸化物

0.1～10重量部

からなるシリコンゴム組成物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

これを説明すると、(A)成分のオルガノポリシロキサン生ゴムは、本発明組成物の主成分であり、平均組成式： $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示される。式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、ブチニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-フェニルエチル基、2-シアノエチル基が挙げられる。式中、aは1.95～2.05の数である。本成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有する。このアルケニル基の結合位置は、側鎖でも末端でもよく、またその両方でもよい。本成分の分子構造は、直鎖状または一部に分岐を有する直鎖状である。本成分の重合度は、通常1,000～20,000の範囲である。本成分は単一重合体でも共重合体でもよく、あるいはこれらの重合体の混合物でもよい。本成分を構成する単位的具体例としては、ジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン単位が挙げられる。また、本成分の分子末端基としては、トリメチルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基、メチルビニルヒドロキシシロキシ基が例示される。このようなオルガノポリシロキサン生ゴムとしては、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン生ゴム、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム、両末端メチルビニルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴムが挙げられる。

【0006】

(B)成分の水酸化アルミニウム粉末は、本発明組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムに機械的強度と優れた電気特性を付与するために必須とされる成分である。この水酸化アルミニウムはその粒子径が小さいほど補強性効果が大きく、通常、 $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内のものが使用され、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好ましく使用される。本成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して10～300重量部であり、好ましくは30～200重量部である。これは(B)成分の配合量が30重量部より少ないと機械的強度の向上と電気絶縁性について効果が不十分であり、200重量部を越えると硬化物の脆化が起こるからである。

【0007】

(C)成分のシランまたはシロキサンオリゴマーは本発明の特徴をなす成分であり、本発明組成物中の(B)成分の表面を処理し、本発明組成物の機械的強度を向上させるために必須とされる成分である。本成分としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、 $N-\beta-(N-\text{ビニルベンジルアミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 等のアルケニルトリアルコキシシラン類、側鎖にアルケニル基を25重量パーセント以下を持ち、分子鎖末端にシラノール基もしくはアルコキシ基を有する直鎖状オルガノシロキサンオリゴマー、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 単位(式中、Rは前記と同じである。)(T単位)や SiO_2 単位(Q単位)を持ち、Rの一部または全部がアルケニル基であるレジン状のシロキサンオリゴマー等が挙げられる。

【0008】

(D)成分の有機過酸化物は、本発明組成物を加熱硬化させるための加硫剤である。本成分としては、シリコーンゴム組成物の加硫剤として常用されている従来公知の有機過酸化物が使用できる。このような有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーベンゾエイト、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサンが例示される。

【0009】

本発明組成物は上記(A)成分～(D)成分からなるものであるが、上記(B)成分

と上記(C)成分の代わりに、予め(C)成分で(B)成分の表面を処理したものも使用できる。

即ち、本発明のもう一つの発明は、

(A)平均組成式； $R_a Si O_{(4-a)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価炭化水素基であり、aは1.95～2.05の数である。）で示され、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム

100重量部、

(E)アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末

10～300重量部、

(D)有機過酸化物

0.1～10重量部

からなるシリコンゴム組成物である。

【0010】

ここで使用される(A)成分、(D)成分は上記した(A)成分、(D)成分と同じ物である。(E)成分はアルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末である。この(E)成分に使用されるアルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーおよび水酸化アルミニウム粉末はそれぞれ上記(B)成分および(C)成分と同じ物である。アルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーで表面処理された水酸化アルミニウム粉末は、水酸化アルミニウム粉末にアルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーを加えて加熱下に均一に混練することにより容易に調製できる。

【0011】

本発明組成物は、上記した(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分、あるいは、(A)成分、(E)成分および(D)成分からなるものであるが、これらの成分に加えて、シリコンゴム組成物に添加配合することが周知とされる従来公知の各種添加剤、例えば、補強充填剤、非補強性充填剤、顔料、耐熱剤、難燃剤、内部離型剤、可塑剤等を添加配合することは、本発明の目的を損なわない限り差

し支えない。ここで、補強充填剤としては、煙霧法シリカや沈降法シリカおよびオルガノシランまたはオルガノシロキサン処理した煙霧法シリカ、処理沈降法シリカが例示される。非補強性充填剤としては、けいそう土、石英粉末、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、酸化アルミニウム、酸化チタンが例示される。顔料としては、カーボンブラック、ベンガラが例示される。耐熱剤としては、稀土類酸化物、稀土類水酸化物、セリウムシラノレート、セリウム脂肪酸塩が例示される。

【0012】

本発明組成物は、上記した(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分、あるいは、(A)成分、(E)成分および(D)成分を均一に混合することにより容易に製造できる。ここで、これらの成分を混合するための手段としては、シリコーンゴム組成物に使用されている従来公知の混合手段が使用できる。かかる混合手段としては、ニーダーミキサーや2軸連続混練押出機、2本ロール等が挙げられる。

【0013】

本発明組成物を硬化させるには、(D)成分の有機過酸化物の分解温度以上に加熱し硬化させればよい。成形方法としては、圧縮成形、押出成形などの従来公知の成形方法を目的に応じて適宜選択すればよい。

【0014】

以上のような本発明組成物は、引張強さ、引裂強さ等の機械的強度に優れており、かつ、JIS法に比較してより過酷な耐トラッキング試験、IEC、pub 1.587法に合格する。そのため、かかる特性を要求される用途、特には屋外で使用される高電圧電気絶縁材を製造するためのシリコーンゴム組成物として好適である。

【0015】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を説明する。実施例中、部とあるのは重量部のことであり、粘度は25℃における測定値である。実施例中、機械的強度の測定、電気特性の測定は次に示す方法に従って行った。

○機械的強度の測定

J I S K 6301 加硫ゴムの物理特性測定方法に規定された方法に準じて測定した。即ち、加熱硬化型シリコーンゴム組成物を150℃で10分間の加熱条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシリコーンゴムシートを成形した。このシリコーンゴムシートの機械的強度をJ I S K 6301に規定する方法に従って測定した。

○電気特性の測定

I E C. p u b l. 587法に準じて、傾斜平板法耐トラッキング性試験を日立化成工業製、H A T-520形を用いて行った。試験電圧は3.5kVであった。表中の判定Aおよび判定Bは、前者は試験片を通して高圧回路を流れる電流が60mAを超えるまでの時間(分)であり、後者は、試験片の表面上に下部電極から25mmの位置につけたマークにトラッキングが到達した時間(分)である。

【0016】

【実施例1】

ジメチルシロキサン単位99.87モル%とメチルビニルシロキサン単位0.13モル%からなり、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム100部と、表面をビニルトリメトキシシランで処理した水酸化アルミニウム粉末〔昭和電工(株)製、商品名：ハイジライトH42STV、平均粒子径：1 μ m〕を表1に示した割合でニーダーミキサーに投入して均一に混練してシリコーンゴムベースコンパウンドを調製した。

このシリコーンゴムベースコンパウンド100部に、2本ロール上で、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンの50重量%シリコーンオイルペースト0.8部を添加し、均一に混合してシリコーンゴム組成物を得た。このシリコーンゴム組成物の機械的強度と電気特性を測定して、それらの結果を表1に示した。

【0017】

【比較例1】

実施例 1 において、表面をビニルトリメトキシシランで処理した水酸化アルミニウム粉末〔昭和電工(株)製、商品名：ハイジライト H4 2 S T V、平均粒子径：1 μ m〕の代わりに、未処理の水酸化アルミニウム粉末〔昭和電工(株)製、商品名：ハイジライト H4 2 M、平均粒子径：1 μ m〕を配合した以外は上記と同様にしてシリコンゴム組成物を調製した。

このシリコンゴム組成物の機械的強度と電気特性を実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を表 1 に併記した。表 1 の結果から本発明の組成物からなるシリコンゴムは、引張強さ、引裂強さが高く、優れた機械的強度を有することが分かった。

【表 1】

	実施例 1		比較例 1	
Al(OH) ₃ 量 (部)	100	150	100	150
硬さ (JIS-A)	45	65	40	57
引張り強さ (MPa)	4.2	5.1	1.8	1.7
伸び (%)	235	200	350	300
引裂強さ(A) (N/mm)	7	13	5	8
電気特性				
判定 A (分)	—	360 以上	—	360 以上
判定 B (分)	—	360 以上	—	360 以上

【0018】

【実施例 2】

ジメチルシロキサン単位99.87モル%とメチルビニルシロキサン単位0.13モル%からなり、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム100部と、未処理の水酸化アルミニウム粉末〔昭和電工(株)製、商品名：ハイジライトH42M、平均粒子径：1 μ m〕150部添加し、粘度30センチポイズの両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー5部（ビニル基量：10重量%）をニーダーミキサーに投入して均一に混練してシリコーンゴムベースコンパウンドを調製した。このシリコーンゴムベースコンパウンド100部に比表面積120m²/gのジメチルジクロロシラン処理ヒュームドシリカ30部〔日本アエロジル(株)製、アエロジルR972〕を均一に混練して、シリコーンゴムベースコンパウンドを調製した。

このシリコーンゴムベースコンパウンド100部に、2本ロール上で、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサンの50重量%シリコーンオイルペースト0.8部を添加し、均一に混合してシリコーンゴム組成物を得た。このシリコーンゴム組成物の機械的強度と電気特性を測定して、それらの結果を表2に示した。

【0019】

【比較例2】

実施例2において、粘度30センチポイズの両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマーを配合しなかった以外は、実施例2と同様にしてシリコーンゴムベースコンパウンドを調製した。このベースコンパウンドから実施例2と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物の機械的強度と電気特性を実施例2と同様にして測定した。それらの結果を表2に併記した。表2の結果から本発明の組成物からなるシリコーンゴムは、引張強さ、引裂強さが高く、優れた機械的強度を有することが分かった。

【表2】

	実施例2	比較例2
Al(OH) ₃ 量 (部)	150	150
処理シリカ量 (部)	30	30
硬さ (JIS-A)	73	74
引張り強さ (MPa)	4.5	2.4
伸び (%)	380	400
引裂強さ(A) (N/mm)	22	15
電気特性 判定A(分)	360以上	360以上
判定B(分)	360以上	360以上

【0020】

【実施例3】

比較例1で得られたシリコーンゴムベースコンパウンド100部に、2本ロール上で、ビニルトリメトキシシラン3部を添加し、均一に混練した後、100℃/24時間の熱処理を行なった後、冷却し、これに2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.4部を添加配合してシリコーンゴム組成物を調製した。このシリコーンゴム組成物の機械的強度と電気特性を実施例1と同様にして測定して、それらの結果を表3に示した。

【表3】

	実施例3
処理剤種類	ビニルトリメトキシシラン
処理方法	後処理
硬さ (JIS-A)	62
引張り強さ (MPa)	4.8
伸び (%)	320
引裂強さ(A) (N/mm)	15
電気特性	
判定A(分)	360以上
判定B(分)	360以上

【0021】

【発明の効果】

本発明のシリコーンゴム組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分からなり、特に(B)成分の水酸化アルミニウム粉末、(C)成分のアルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーを含有しており、また、(A)成分、(E)成分および(D)成分からなり、特に(E)成分のアルケニル基およびアルコキシ基もしくは水酸基を有するシランまたはシロキサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末を含有しているので、高い機械的強度と良好な電気特性を有するという特徴を有する

特平 8-037457

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度と電気特性に優れたシリコーンゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A)ケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム、(B)水酸化アルミニウム粉末、(C)アルケニル基含有シランまたはシロキサンオリゴマー、(D)有機過酸化物からなるシリコーンゴム組成物、および (A)ケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン生ゴム、(E)アルケニル基含有シランまたはシロキサンオリゴマーにより表面処理されてなる水酸化アルミニウム粉末および(D)有機過酸化物からなるシリコーンゴム組成物。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000110077

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

【氏名又は名称】

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社